

Über den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Extinktionskurven von organischen Verbindungen

Von Á. Kiss

Einleitung.

Es wurde wiederholt gezeigt, dass die Extinktionskurven von organischen Verbindungen von den Lösungsmitteln oft stark geändert werden. In dem Grade des Lösungsmiteleinflusses zeigen sich derartige Unterschiede, dass dipollose indifferente Lösungsmittel die Extinktionskurven sowohl von dipollosen, als von dipolhaltigen Verbindungen nur schwach ändern. Dementsprechend werden die in Hexan gemessenen Extinktionskurven bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses als Bezugsspektren gewählt.

Im Folgenden wird eine Systematisierung der wichtigsten idealisierten Wirkungsarten versucht. Übersichtlichkeit halber werden die Wirkungen von dipollosen, bzw. von dipolhaltigen Lösungsmitteln getrennt behandelt. Zwecks Abkürzung wird diesmal von der Angabe der reichen Literaturdaten abgesehen.

1. Die Wirkungsarten von dipollosen Lösungsmitteln.

Nach ihrer chemischen Zusammensetzung können sich die dipollosen Lösungsmittel indifferent, bzw. als wirkungsfähig verhalten. Indifferent sind gesättigte Verbindungen, welche keine Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten. Wirkungsfähig können solche gesättigte, oder ungesättigte Verbindungen sein, welche Atome mit freien Elektronenpaaren besitzen.

A. Indifferente Lösungsmittel.

Wirkungsarten von dipollosen indifferenten Lösungsmitteln werden dadurch gekennzeichnet, dass hier zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes keine Dipol-Wechselwirkungen auftreten können. Solche Wirkungen und Wirkungen anderer Art können zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes sich ausbilden. Von den Eigenschaften des gelösten Stoffes abhängig können die folgenden Wirkungen auftreten:

a) Durch das Lösungsmittel werden die Extinktionskurven der gelösten Stoffe kaum geändert.

So verhalten sich die dipollosen gelösten Stoffe, da Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und gelösten Stoffes nicht auftreten können.

b) Durch das Lösungsmittel werden die Kurven der gelösten Stoffe von der Konzentration abhängig geändert.

Auf diese Weise verhalten sich gewisse dipolhaltige Verbindungen. Die Ursachen können die folgenden sein:

1. Die Änderung des Assoziationsgrades.

Diese Wirkung kommt bei den dipolhaltigen gesättigten, oder ungesättigten Verbindungen mit freien Elektronenpaaren vor. Als Beispiel kann die Assoziation durch H-Bindung, welche in dipollosen Lösungsmitteln allgemein stärker ist, als in dipolhaltigen, gewählt werden.

2. Die Änderung des Assoziationsgrades.

Diese Wirkungen treten bei solchen Verbindungen basischen oder sauren Charakters auf, bei welchen die Lichtabsorption im ionisierten und nicht ionisierten Zustand Unterschiede aufweist.

3. Die Dipol-Wechselwirkungen der gelösten Moleküle.

Mit diesen Wirkungen hat man bei dipolhaltigen gelösten Stoffen, bei grösseren Konzentrationen derselben zu rechnen.

B. Wirkungsfähige Lösungsmittel.

Die Wirkungen von dipollosen wirkungsfähigen Lösungsmitteln sind verwickelter Art, sie sind aber keine Dipol-Wechselwirkungen. Sie werden vor Allen durch die Eigenschaften der gelösten Stoffe bedingt. Eine Systematik der wichtigsten idealisierten Wirkungsarten wird folgender Weise gegeben:

a) Die Kurven der gelösten Stoffe werden kaum geändert.

So verhalten sich die dipollosen Verbindungen, welche keine freie Elektronenpaare besitzen. Auf die Ursache wurde unter IAA hingewiesen.

b) Die Kurven der gelösten Stoffe werden konzentrationsabhängig geändert.

So verhalten sich die dipolhaltigen gelösten Stoffe. Vgl. die unter IAb angegebenen Wirkungsarten.

c) Die Kurven der gelösten Stoffe werden stark geändert.

Dessen Ursache ist die Komplexbildung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes. Dies kann vorkommen, wenn sowohl die Moleküle des Lösungsmittels, als die des gelösten Stoffes freie Elektronenpaare besitzen. Der Kürze wegen werden diese Wirkungen unter IIBc besprochen.

II. Wirkungsarten von dipolhaltigen Lösungsmitteln.

Die Wirkungen von dipolhaltigen Lösungsmitteln hängen davon ab, ob sie keine Atome mit freien Elektronenpaaren besitzen, bzw. solche enthalten. So ist an der Stelle, die Wirkungen beider Typen von Lösungsmitteln getrennt zu behandeln.

A) Wirkungsarten von Lösungsmitteln ohne freien Elektronenpaaren.

Die Wirkungen dieser Lösungsmittel hängen davon ab, ob die gelösten Stoffe dipollos, oder dipolhaltig sind, bzw. ob sie keine freie Elektronenpaaren besitzen, oder solche enthalten. In den zwei erwähnten Fällen sind die Wirkungen grösser, somit verwickelter Art. Die idealisierten Gränzfälle derselben können folgender Weise systematisiert werden.

a) Die Kurven der gelösten Stoffe werden nur schwach beeinflusst.

Auf diese Weise verhalten sich die dipollosen Verbindungen ohne freien Elektronenpaaren. Dessen Ursache ist, dass die Dipolfelder der Lösungsmittelmoleküle die Ladungsverteilung der Elektronen der gelösten Moleküle induktiver Art nur schwach beeinflussen. Die Folgen dieser Wirkungen können sein:

1. Die Extinktionskurve, bzw. gewisse Banden derselben werden nach den kurzen, bzw. langen Wellen verschoben.

Dies wird durch die Erhöhung, bzw. Herabsetzung der Anregungsenergie verursacht.

2. Die Extinktion wird geändert.

Dessen Ursache ist, die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit.

3. Die Schlingungsstruktur der Banden wird verwischt.

Dies kommt davon, dass die gelösten Moleküle in verschiedener Masse polarisiert werden.

b) Die nicht lokalisierten Dipol-Wechselwirkungen beeinflussen die gelösten Moleküle vorwiegend induktiver und mesomerer Art.

Wirkungen dieser Art können bei dipolhaltigen Verbindungen ohne freien Elektronenpaaren vorkommen. Diese Wirkungen äussern sich auf folgender Weise:

Die unter IIAa erwähnten Wirkungen zeigen sich in grösserem Masse.

c) Die Dipol-Wechselwirkungen teils lokalisierter Art beeinflussen die Kurven der gelösten Stoffe stark.

Diese Wirkungen zeigen sich bei dipolhaltigen Verbindungen mit freien Elektronenpaaren. Die Erscheinungsformen der Wirkungen können sein:

1. Die unter IIAb erwähnten Wirkungen.

2. Die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an die reaktionsfähige Atome der gelösten Verbindungen.

Der Kürze Wegen werden die Folgen dieser Wirkungen unter IIBc besprochen.

B) Wirkungsarten von Lösungsmitteln mit freien Elektronenpaaren.

Die Wirkungen dieser Lösungsmittel hängen von den Eigenschaften der gelösten Verbindungen unter IIA angegebener Weise ab. Die folgenden idealisierten Gränzfälle der Wirkungen können unterschieden werden:

a) Die Extinktionskurven der gelösten Verbindungen werden nur schwach geändert. Diesbetreffend vgl. IIAa.

b) Die nicht lokalisierten Dipol-Wechselwirkungen beeinflussen die Elektronenverteilung der gelösten Moleküle induktiver und mesomerer Art. Diesbetreffend vgl. IIAb.

c) Die Dipol-Wechselwirkungen vorwiegend lokalisierter Art beeinflussen stark die Kurven der gelösten Stoffe.

Mit diesen Wirkungen hat man bei dipolhaltigen gelösten Stoffen mit freien Elektronenpaaren zu rechnen. Die Bindung von Lösungsmittelmoleküle führt zur Bildung von Komplexen den stöchiometrischen Gesetzen entsprechend. Die Wirkungen dieser Vorgänge zeigen sich folgender Weise:

1. Die Komplexbildung unterbricht die Mesomerie des angegriffenen Atoms.

Dadurch wird die Extinktionskurve, bzw. die betreffende Bande derselben nach den kurzen Wellen Versoben und die Extinktion nimmt ab.

2. Die Komplexbildung stabilisiert die polare mesomere Grenzform des gelösten Moleküls.

Die Folge davon ist, die Verschiebung der Extinktionskurve, bzw. deren erste Bande nach den langen Wellen und die Zunahme der Extinktion.

3. Die Komplexbildung ermöglicht neue Mesomeriefälle.

Dadurch wird die Struktur der Extinktionskurve verändert.

4. Durch die Komplexbildung entsteht ein einheitliches System von π -Elektronen

Dadurch wird die Extinktionskurve, eventuell unter gleichzeitiger Strukturänderung nach den langen Wellen verschoben.

5. Die Komplexbildung wird durch chemische Reaktionen begleitet.

Dadurch wird die Struktur der Extinktionskurve verändert. Eventuell kann der zeitliche Verlauf der Extinktionsänderung befolgt werden. Als Beispiel kann die Halbazetal, bzw. die Hydratbildung bei den Aldehyden und Ketonen erwähnt werden.

Allgemein kommen die erwähnten Effekte nicht rein, sondern gemischt vor. Versuche sind im Gange um die Brauchbarkeit dieser Systematisierung zu zeigen.

Szeged (Ungarn) Juli 1949.

On Newton's Laws of Motion

By K. SZÉLL

The classical mechanics, founded by Galileo and Newton, developed by many famous mathematicians and physicists is a logically self-consistent and fundamental part of physics. The science of mechanics rests primarily upon the three Newton's laws of motion:

I. Every body continues to be in a state of rest or of uniform motion in a straight line unless it is compelled by force to change that state.

II. Change of motion is proportional to the force applied and takes place in the direction in which the force acts.

III. To every action there is an equal and opposite reaction, or the mutual reactions of two bodies are equal and opposite.

I show in the following lines that Newton's laws of movement are synthetic judgements which can easily be proved by the aid of the law of cause, on the base of dialectical materialism.

Faith in the exterior world, independently from the observer, is the base of natural science. Every knowledge assumes a subject (who perceives something) and an object (which is perceived). The objects of the exterior world produce pictures in us, which we construct by the action of contemplation and intellect. The causal relation is the condition by which we acknowledge something to be existing, i. e. that we accept it as an object. According to the law of cause therefore whatever brings about a change in us exists for us. Furthermore it also means that every happening has a cause. The law of cause is the law of change, it is therefore not the law of the origin of existence and so only the cause of change can be sought for.

The laws of nature are always composed of two factors. The one factor being action and the other contemplation. The action occurs on the base of the law of cause, contemplation applies to the empirical elements needed for perceiving nature.